

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-233299

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

C08L 33/08
C08L 51/00

(21)Application number : 06-048000

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1994

(72)Inventor : IKEGAMI YUKIHIRO
KASAI TOSHIHIRO

(54) ACRYLIC SOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an acrylic sol which does not, unlike a polyvinyl chloride sol, generate hydrogen chloride even when incinerated, has a good storage stability, and gives a coating film hardly allowing a plasticizer to bleed out by compounding fine acrylic polymer particles each having a specific structure, a specific plasticizer, and a filler as the main components.

CONSTITUTION: An acrylic sol contains, as the main components, fine acrylic polymer particles each having a multilayered, at least bilayered, structure comprising a core and a shell, a dialkyl phthalate plasticizer, and a filler. Pref. the wt. ratio of the core to the shell of the particle is (25:75)-(70:30).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-233299

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/08	L H W			
51/00	L K R			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-48000

(22)出願日 平成6年(1994)2月23日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 笠井 俊宏

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74)代理人 弁理士 田村 武敏

(54)【発明の名称】 アクリルゾル

(57)【要約】

【目的】 塩ビゾルのごとく、その焼却廃棄時に発生する塩化水素による公害問題がなく、貯蔵安定性が良好であり、形成される塗膜から可塑剤がブリードアウトしにくいアクリルゾルを得ること。

【構成】 アクリル重合体微粒子、充填剤およびジアルキルフタレート系可塑剤とからなるアクリルゾルであり、アクリル重合体微粒子がコア/シェル構造を有するものにて構成したアクリルゾル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル重合体微粒子(A)、可塑剤(B)および充填剤(C)を主成分とするアクリルゾル組成物であって、該アクリル重合体微粒子(A)が、コア部とシェル部からなる少なくとも2層以上の複層構造を有する重合体の微粒子で構成されており、該可塑剤(B)がジアルキルフタレート系可塑剤であることを特徴とするアクリルゾル。

【請求項2】 アクリル重合体微粒子(A)として、そのコア部とシェル部のポリマー比率が、コア/シェル=25/75~70/30(重量%)であることを特徴とする請求項1記載のアクリルゾル。

【請求項3】 アクリル重合体微粒子(A)として、そのコア部のポリマー組成がエチルメタクリレート、ノルマルブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる、少なくとも一種のモノマーユニットを50重量%以上含有するポリマーにて構成され、シェル部のポリマー組成がメチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレンから選ばれる、少なくとも一種のモノマーユニットを50重量%以上含有するポリマーであることを特徴とする請求項1または、請求項2記載のアクリルゾル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル重合体微粒子、可塑剤および充填剤とからなるアクリルプラスチゾル、およびこのアクリルプラスチゾルに有機溶剤を加えたアクリルオルガノゾルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、工業的に広く用いられているペーस्टレジンと称するプラスチゾル組成物は、ポリ塩化ビニルパウダーと充填剤を可塑剤に分散させて得られる塩ビゾルであり、用途により、さらに顔料、熱安定剤、発泡剤、希釈剤などを加えたものが使用されている。この塩ビゾルは、自動車用、カーペット用、壁紙用、床用のコーティング材などとして種々の目的で多くの分野で使用されている。

【0003】一方、この塩ビゾルは、最近の地球環境問題で、その焼却時に塩化水素ガスを発生させるため、オゾン層の破壊原因物質のもととなり、さらには、酸性雨の原因となるばかりでなく、塩ビゾルを用いた製品の焼却時に焼却炉を著しく損傷させるという問題点を有しており、各商品分野でこのような難点のない塩ビゾルに替わるプラスチゾル組成物の出現が待たれている。

【0004】特公昭55-16177号公報には、

(1) t -ブチルアクリレート、 $C_4 \sim C_6$ のアルキルメタクリレートまたは、シクロヘキシルメタクリレート的一种もしくはそれ以上、または(2)上記単量体的一种もしくはそれ以上、ならびに $C_4 \sim C_6$ の脂肪族アルコールの

メタクリレート、 $C_4 \sim C_6$ の脂肪族アルコールのアクリレート、スチレンおよび α -メチルスチレンから選ばれる共単量体的一种もしくはそれ以上から誘導された単位にて構成された重合体で、35°C以上のガラス転移温度と400よりも大きい平均重合度とを有し、平均粒径0.1~500 μm である有機重合体成分100重量部と、可塑剤30~1000重量部、所望により700重量部までの不活性充填剤、通常用いられる添加剤からなるプラスチゾルに関する発明が記載されている。ここで用いられる有機重合体成分には、プラスチゾルより形成した塗膜の基材への接着性改善のために、約3重量%までの遊離カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基またはアミノ基を持ったアクリル単量体および/またはメタクリル単量体を共重合することでもできる旨の記載がなされている。

【0005】前記公報には、良好な性能を備えた塗膜を形成するため、可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジデシルフタレート、ブチルシクロヘキシルフタレート等が挙げられている。しかしながら、ジオクチルフタレート等の安価で工業的に有利に用い得るジアルキルフタレート系可塑剤を使用した前記アクリルゾルは、増粘性が極めて高く実用に耐え得るプラスチゾルとはならないことが、その第1表に示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特公昭55-16177号公報に示されたアクリルゾルは、均一組成系の粒状ポリマーを用いたものであり、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等のジアルキルフタレート系可塑剤のごとき可塑効果の高い可塑剤を使用した場合、アクリルポリマー粒子の可塑剤による溶解が速く、アクリル系重合体粒子と可塑剤との混合後数分間でアクリルゾルの粘度上昇が起きて塗工不能となり、アクリルゾルとして実用上使用できない。

【0007】また重合体組成を可塑剤への溶解性を小さくした重合体粒子とジアルキルフタレートとを混合して作ったアクリルゾルは、その塗工性および貯蔵安定性は向上するが、重合体と可塑剤との親和性が小さいため、このアクリルゾルより形成した塗膜は、成膜後の時間の経過とともに塗膜表面に可塑剤がブリードアウトし、実用性のある塗膜は得られない。

【0008】つまり、従来開発されてきたアクリルゾルでは、それを用いた製品の焼却時に塩化水素ガスを発生しないものの、低粘度でかつ数日間の貯蔵においても増粘してしまい、かつ、可塑剤のブリードアウトのない塗膜を形成できる実用性能を備えたアクリルゾルは得られていないのが現状である。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、塩ビゾルのごときその焼却時に塩化水素の発生がなく、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等のジ

アルキルフタレート系可塑剤を使用しても前述したごと
き不都合のないアクリルゾルを開発することを目的とし
て鋭意検討した結果、用いるアクリル重合体微粒子をコ
ア部とシェル部からなる少なくとも2層以上の複層構造
とすることにより、上記課題を解決できることを見いだ
した。すなわち、本発明の要旨とするところは、アクリ
ル重合体微粒子(A)、可塑剤(B)および充填剤(C)を主
成分とするアクリルゾル組成物であって、アクリル重合
体微粒子(A)がコア部とシェル部とからなる少なくとも
2層以上の複層構造を有する重合体の微粒子であり、可
10 塑剤(B)がジアルキルフタレート系可塑剤であることを
特徴とするアクリルゾルにある。

【0010】本発明に使用するアクリル重合体微粒子
(A)は、粒子構造が少なくとも2層以上の複層構造を形
成できれば特に限定されないが、コア部は可塑剤親和性
ポリマーにて構成し、シェル部を可塑剤非親和性ポリマ
ーで構成するのがよく、とくに微粒子状ポリマーを効率
よく得ることができる乳化重合によるものがよい。アク
リル重合体微粒子(A)のコア部とシェル部のポリマー比
率は、コア/シェル=25/75~70/30(重量%)とする
20 のがよい。

【0011】アクリル重合体微粒子(A)の粒子構造をコ
ア/シェル構造とする目的は、該重合体微粒子を用いて
作ったアクリルゾルの貯蔵安定性の向上を図るととも
に、該アクリルゾルを塗工し、加熱、成膜後の塗膜より
可塑剤のブリードアウトを防ぐという点にある。

【0012】コア部とシェル部を構成するモノマー成
分にも依存するが、可塑剤と最も相溶性の高いポリマ
ーをコア部に使用した場合、コア部とシェル部のポリマ
ー比率が25/75(重量%)のアクリル重合体でバランスの
よいアクリルゾルが得られる。これよりコア成分が少な
いアクリル重合体微粒子を用いて得たアクリルゾルより
形成した塗膜は、可塑剤のブリードアウトが発生する。
また、可塑剤と最も相溶性の低いポリマーをシェル部に
使用した場合、コア部とシェル部のポリマー比率がコア
/シェル=70/30(重量%)のアクリル重合体で、バラ
ンスの良いアクリルゾルが得られる。これよりシェル成
分が少ないアクリル重合体微粒子では、シェル成分のコ
ア部への被覆が不良となり、このような構造のアクリル
重合体微粒子を用いて得たアクリルゾルでは、可塑剤に
40 によるアクリル重合体微粒子の溶解でアクリルゾルの粘度
上昇が速くなり、その貯蔵安定性は不足する。

【0013】アクリル重合体微粒子(A)のコア部の成分
としては、エチルメタクリレート、ノルマルブチルメタ
クリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリブ
チルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートか
ら選ばれる、少なくとも一種のメタクリレートまたはそ
れらの共重合体を50重量%以上含有した重合体にて構成
するのが好ましい。

【0014】このように本発明のコア成分はジアルキル

フタレート系可塑剤との相溶性が高いものが好ましく、
上記モノマーの共重合量が50%以上の共重合体をコアと
するアクリル重合体微粒子を含むアクリルゾルより形成
した塗膜は、成膜後に可塑剤のブリードアウトが発生す
ることがないので好ましい。

【0015】その他の共重合可能なモノマーとしては、
 $C_4 \sim C_{12}$ 、アルコールの(メタ)アクリレート、アクリル
ニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジ
メチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミ
ド、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-ジ
エチルアミノエチルメタクリレート、アクリロニトリ
ル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、アク
リル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ヒド
ロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリ
レート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシ
プロピルメタクリレート、エチレングリコールジメタク
リレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタクリレ
ート、アリルメタクリレート等が挙げられ、これら一種も
しくは2種以上の組合せで使用することができる。

【0016】また、アクリル重合体微粒子(A)のシェル
部の成分としては、メチルメタクリレート、ベンジルメ
タクリレート、スチレンから選ばれる、少なくとも一種
のメタクリレートまたはそれらの共重合体を50重量%以
上共重合したものであることが好ましい。本発明で用い
るアクリル重合体微粒子(A)のシェル成分は、ジアルキ
ルフタレート系可塑剤との相溶性が低いものが好まし
く、上記モノマーの共重合量が50%以上のポリマーにて
シェルを構成したアクリル系重合体粒子は可塑剤の重合
体内への拡散が阻害され、該重合体粒子を用いて得られ
るアクリルゾルの粘度上昇により塗工不良や貯蔵安定性
不良が発生することは極めて少ない。シェルを構成する
ポリマーを作るに際して用い得るその他の共重合モノマ
ーとしては、 $C_4 \sim C_{12}$ 、アルコールのアクリレートおよび
メタアクリレート、アクリルニトリル、アクリルアミ
ド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、
N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジメチルアミノエ
チルメタクリレート、N-ジエチルアミノエチルメタク
リレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、
 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロ
トン酸、イタコン酸、ヒドロキシエチルアクリレート、
ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメ
タクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、エ
チレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼ
ン、グリシジルメタクリレート、アリルメタクリレート
等が挙げられ、これら一種もしくは2種以上の組合せで
使用することができる。

【0017】アクリル重合体微粒子のポリマーの分子
量はアクリルゾルの用途によって異なるが、重量平均分
子量で10,000~2,000,000が好ましい。アクリル重合体の
T_gは室温以上が好ましい。T_gが室温以下のアクリル重合

体の粒子を用いて作ったアクリルゾルより形成した塗膜はタック性が発現しやすくなり好ましくない。

【0018】アクリル重合体微粒子の平均粒子径は、0.1～100 μm の範囲のものを用いるのが好ましい。平均粒子径が100 μm を越えて大きいアクリル重合体微粒子を用いたアクリルゾルは、その加熱成膜時にアクリル重合体粒子内への可塑剤の拡散が不良となり、塗膜の完全なゲル化を起こさせることが難しくなる。また、平均粒子径が0.1 μm より小さいアクリル重合体微粒子を用いたアクリルゾルは、その貯蔵安定性が不十分となる。

【0019】アクリル重合体微粒子の平均粒子径は、アクリルゾルを適用する態様に合わせ、平均粒子径を選べばよい。

【0020】本発明に使用する可塑剤は、ジオクチルフタレート、ジイソニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート等のジアルキルフタレート系可塑剤である。とくにジオクチルフタレート、ジイソニルフタレートが価格が安価で工業的に好ましい。アクリル重合体微粒子と可塑剤の混合比率は、アクリル重合体微粒子100重量部当たり可塑剤50～500重量部の割合で用いるのが好ましい。

【0021】本発明に使用する充填剤は、炭酸カルシウム、バライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、ガラス粉末、砂、酸化および水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、二酸化チタン、カーボンブラック、金属石けん、染料、顔料などである。好ましくは、アクリル重合体微粒子100重量部当たり50～500重量部の充填剤を使用するのがよい。

【0022】本発明のアクリルゾルには以上のほかに、希釈剤としてたとえばミネラルターベン等の溶剤を加えてオルガノゾルとすることもできる。さらにアクリルゾルの使用目的に応じて各種の添加剤、例えば、接着促進剤、レベリング剤、タック防止剤、離型剤、消泡剤、発泡剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、香料等を配合することができる。

【0023】本発明のアクリルゾルを基材に塗布する方法としては、ディップコーティング、ナイフコーティング、ロールコーティング、カーテンフローコーティング等のコーティングやディップモールディング、キャストモールディング、スラッシュモールディング、ローテーションモールディング等の塗膜成形法のほか、浸せき法、刷毛塗り、スプレー塗装、静電塗装等の各種方法が使用できる。

【0024】本発明のアクリルゾルを用いて作成した塗工物をゲル化させるには、適当なゲル形成温度とゲル化処理時間が必要である。ゲル形成温度は70～260 $^{\circ}\text{C}$ の範囲、ゲル化処理時間は30秒～90分の範囲とするのが良い。アクリルゾルは、このゲル化条件で均一な膜を形成することができる。

【0025】本発明のアクリルゾルは、塗料、インキ、接着剤、粘着剤、シーリング剤等に応用でき、雑貨、玩具、工業部品、電気部品、等の成形品にも応用できる。また、紙、布などに適用すれば人造皮革、敷物、壁紙、衣料、防水シート等になり、金属板に適用すれば防食性金属板とすることができる。

【0026】以下に本発明を実施例を用いて説明する。実施例中の、部は、重量部を示す。

【0027】

10 【実施例1】5リットルの4つ口フラスコに、水1967部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル（花王社製エマルゲン910）12.5部、過硫酸カリウム0.75部を投入し、イソブチルメタクリレート250部を加え、窒素雰囲気中、180rpmで攪拌しながら70 $^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱重合し、乳化重合によりコア粒子を形成した。さらにメチルメタクリレート578部、メタクリル酸6部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王社製ベレックスOTP）8部の混合物を加え、3時間加熱重合を行なった後、80 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し1時間保持し、乳化重合によりシェル成分を形成し、コア/シェル型のアクリル重合体粒子を含むエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの最低被膜形成温度（MFT）は103 $^{\circ}\text{C}$ で、シェル部を構成するメチルメタクリレートポリマー単体のMFT近傍であり、コア部のイソブチルメタクリレートポリマー単体のMFTである50 $^{\circ}\text{C}$ 近傍もしくは、共重合ポリマーの80 $^{\circ}\text{C}$ 近傍にないことから、エマルジョン中に含まれるアクリル重合体粒子は、コア/シェルの2層構造を有するポリマー粒子であることを確認した。得られたエマルジョンをスプレードライヤーを用いて粉体化し、平均粒径10 μm の20 アクリル重合体微粒子を得た。このアクリル重合体微粒子を電子顕微鏡にて観察した結果、1 μm 以下の一次粒子が凝集し、10 μm 前後の球状粒子を形成していることが判明した。得られたアクリル重合体100部にジイソニルフタレート150部、炭酸カルシウム〔竹原化学工業（株）製ネオライトSP〕50部を加えて得たアクリルゾルの粘度〔25 $^{\circ}\text{C}$ 、E型粘度計、東京計器（株）製〕は、30,000cpsであった。このゾルを40 $^{\circ}\text{C}$ に5日間保持した後の粘度（25 $^{\circ}\text{C}$ ）は、40,000cpsであった。この貯蔵安定性は、実用上十分なものであった。また、このアクリルゾルをブリキ板に塗布し、150 $^{\circ}\text{C}$ で30分加熱すると均一なゲルを形成し、この塗装板を10 $^{\circ}\text{C}$ に1週間保持しても塗膜面への可塑剤のブリードアウトはなく、アクリル重合体と可塑剤との相溶性良好なものであることを確かめた。

【0028】

【実施例2】実施例1と同様の手法により表1の通りのアクリル重合体を得、可塑剤をジイソニルフタレートからジオクチルフタレートに変更する以外は、実施例1と同様にアクリルゾルを得、このアクリルゾルよりゲル化膜を作り、その評価を行なった結果を表2に示す。

【0029】

【実施例3, 比較例1~3】実施例1と同様の手法により表1の通りのアクリル重合体を得、実施例1と同様にしてアクリルゾルを作り、このアクリルゾルより作成したゲル化膜の評価を行なった結果を表2示す。

【0030】

【比較例5, 6】実施例1と同様の手法により表1の示すコア形成ポリマーとシェル形成ポリマーとの組成を同一とし、層構造を持たないアクリル重合体粒子を得、このアクリル重合体粒子を用いてアクリルゾルを作り、こ

* のアクリルゾルより形成したゲル化膜の評価を行な

た。結果を表2に示す。比較例5では、アクリル重合体が可塑剤に容易に溶解し、アクリルゾル粘度が上昇し、2日後にゲル化した。また比較例6では、アクリルゾルの粘度変化は、小さくその貯蔵安定性は良好であったが、このアクリルゾルより形成した塗膜を実施例1と同様にしてゲル化したアクリル重合体塗膜からは、可塑剤が分離し、膜表面にブリードアウトし、その使用ができなかった。

【表1】

実施例	組 成 (wt %)		コア/シェル比 (wt %)
	コ ア 組 成	シ ェ ル 組 成	
実施例1	iBMA = 100	MMA/MAA=99/1	30/70
実施例2	iBMA/EMA/MAA=59/40/1	MMA/MAA=99/1	40/60
実施例3	nBMA/CHMA=70/30	MMA/BzMA=60/40	60/40
比較例1	iBMA = 100	MMA/MAA=99/1	20/80
比較例2	iBMA = 100	MMA/MAA=99/1	75/25
比較例3	iBMA/MMA/MAA=40/59/1	MMA/MAA=99/1	40/60
比較例4	iBMA/MMA/MAA=70/29/1	MMA/EMA=45/55	40/60
比較例5	iBMA/EMA/MAA=59/40/1	iBMA/EMA/MAA=59/40/1	——
比較例6	MMA/BzMA=60/40	MMA/BzMA=60/40	——

注) iBMA : イソブチルメタクリレート
 nBMA : ノルマルブチルメタクリレート
 MMA : メチルメタクリレート
 CHMA : シクロヘキシルメタクリレート
 MAA : メタアクリル酸
 BzMA : ベンジルメタクリレート

【表2】

実施例	ゾル性能		塗膜性能	
	ゾル粘度変化	貯蔵安定性	ブリードアウト	塗膜剥離
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○~△	○~△	○	○
実施例3	○	○~△	○	○
比較例1	○	○	×	○
比較例2	×	×	○	○
比較例3	○	○	×	○
比較例4	×	×	○	○
比較例5	×	×	○	○
比較例6	○	○	×	×

【ゾル性能】

ゾル粘度変化 : 40℃×6日間後の粘度/初期粘度

- : < 2.0
 △ : 2.0 ~ 3.0
 × : > 3.0

貯蔵安定性 : 40℃×6日間貯蔵後の塗工性

- : 貯蔵前と変化はなく、塗工性は良好
 △ : 3~4日目増粘し、塗工性は少し低下
 × : 貯蔵1日目にゲル化し、塗工不能

【塗膜性能】

ブリードアウト : 成膜して10℃、1週間保持した後の塗膜面

- : ブリードアウトなし
 × : ブリードアウトあり

塗膜剥離 : 成膜して10℃、1週間保持した後の塗膜面

- : 塗膜剥離なし
 × : 塗膜剥離あり